

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-138378  
 (43)Date of publication of application : 14.05.2003

---

(51)Int.Cl. C23C 16/44

---

(21)Application number : 2001-332585 (71)Applicant : ANELVA CORP  
 (22)Date of filing : 30.10.2001 (72)Inventor : KUNINOBU TAKASHI  
 SEKIYA KAZUNARI  
 SASAKI TOSHIAKI

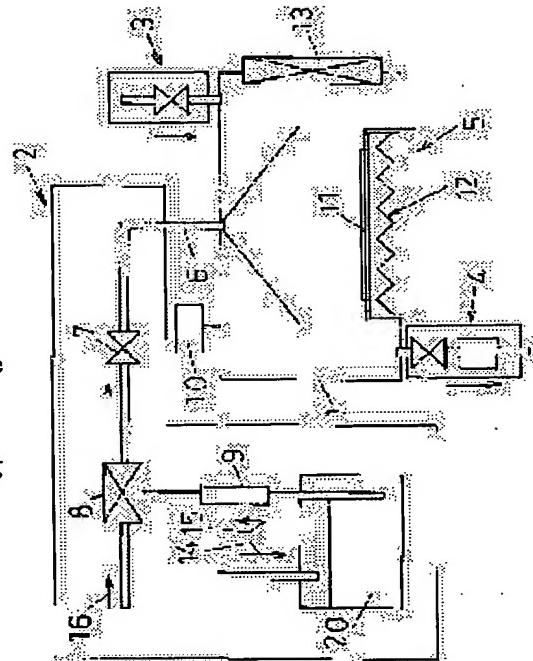
---

## (54) THIN FILM FORMING METHOD

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a thin film forming method which does not prolong the time for gas discharge and can improve productivity even if the number of sheets of the formed thin films increases.

**SOLUTION:** In this thin film forming method, a solid or liquid raw material of which a saturated vapor pressure of the raw material and/or the reaction byproduct thereof is 0.001 to 500 Pa at 70° C is used, and after completion of the thin film forming process and by the time the substrate formed of the thin film on the surface by the thin film forming process is taken out from the substrate treatment chamber by reducing the pressure of the chamber, an exhaustion process step for reducing the pressure of the chamber to a predetermined pressure and successively a purge process step for increasing the pressure of the chamber to a predetermined pressure by introducing a purge gas into the chamber are performed at least once with at least 10 times of a pressure difference between the pressure reduced in the exhaustion process step and the pressure increased in the purge process step.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.10.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-138378

(P2003-138378A)

(43) 公開日 平成15年5月14日 (2003.5.14)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C 23 C 16/44

識別記号

F I

C 23 C 16/44

テマコト<sup>\*</sup> (参考)

J 4 K 0 3 0

審査請求 未請求 請求項の数 5 O.L. (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-332585(P2001-332585)

(22) 出願日 平成13年10月30日 (2001.10.30)

(71) 出願人 00022/294

アネルバ株式会社

東京都府中市四谷5丁目8番1号

(72) 発明者 國信 隆史

東京都府中市四谷5丁目8番1号 アネルバ株式会社内

(72) 発明者 関谷 一成

東京都府中市四谷5丁目8番1号 アネルバ株式会社内

(74) 代理人 100059281

弁理士 鈴木 正次 (外1名)

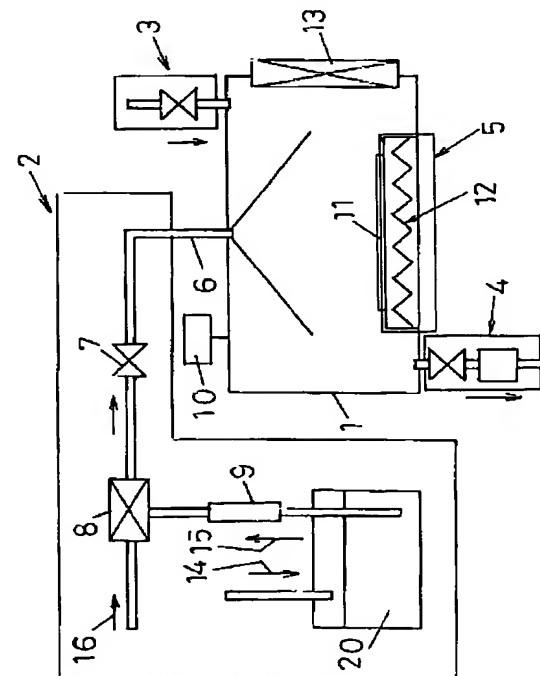
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄膜形成方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 薄膜形成枚数が増えた場合であっても、排気時間が長くなることがなく、生産性の向上を図ることができる薄膜形成方法を提供する。

【解決手段】 固体又は液体原料として当該原料及び反応副生成物またはこの中の少なくとも一つの物質の飽和蒸気圧が70°Cで、0.001 Pa以上かつ500 Pa以下のものを用い、薄膜形成工程の終了後、基体処理室の圧力を下げて薄膜形成工程で表面に薄膜が形成された基体を基体処理室から回収するまでの間に、基体処理室の圧力をあらかじめ定められている圧力にまで下げる排気工程と、引き続いて、バージガスを基体処理室に導入して基体処理室の圧力をあらかじめ定められている圧力にまで上げるバージ工程を、前記排気工程で下げられた圧力と、前記バージ工程で上げられた圧力との間に、少なくとも一桁以上の圧力差を持たせて、少なくとも一回行う。



【特許請求の範囲】

【請求項1】固体又は液体原料を気化させた原料ガスを、減圧状態に保持されている基体処理室内に導入して、この基体処理室内で化学反応させ、基体処理室内に支持されている基体の表面に薄膜を形成する薄膜形成方法であって、  
固体又は液体原料として当該原料及び反応副生成物またはこの中の少なくとも一つの物質の飽和蒸気圧が70°Cで、0.001Pa以上かつ500Pa以下のものを用い、  
薄膜形成工程の終了後、基体処理室の圧力を下げて薄膜形成工程で表面に薄膜が形成された基体を基体処理室から回収するまでの間に、基体処理室の圧力をあらかじめ定められている圧力にまで下げる排気工程と、引き続いで、バージガスを基体処理室に導入して基体処理室の圧力をあらかじめ定められている圧力にまで上げるバージ工程を、前記排気工程で下げられた圧力と、前記バージ工程で上げられた圧力との間に、少なくとも一桁以上の圧力差を持たせて、少なくとも一回行うことを特徴とする薄膜形成方法。

【請求項2】薄膜形成工程の終了後、基体処理室の圧力を下げて薄膜形成工程で表面に薄膜が形成された基体を基体処理室から回収するまでの間に行われる排気工程と、引き続いで行われるバージ工程とは、20回を越えない回数で、複数回繰り返されることを特徴とする請求項1記載の薄膜形成方法。

【請求項3】排気工程では、基体処理室の圧力を5~1×10^-4Paまで下げ、バージ工程では、基体処理室の圧力を2~2×10^3Paまで上げることを特徴とする請求項1又は2記載の薄膜形成方法。

【請求項4】原料が銅のβ-ジケトン錯体であり、基体の表面に形成される薄膜が金属銅であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか一項記載の薄膜形成方法。

【請求項5】原料がテトラキシジエチルアミノチタン(TDEAT)であり、基体の表面に形成される薄膜が窒化チタンであることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか一項記載の薄膜形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、固体又は液体原料を気化させた原料ガスを、減圧状態に保持されている基体処理室内に導入して、この基体処理室内で化学反応させ、基体処理室内に支持されている基体の表面に薄膜を形成する薄膜形成方法に関するものである。

【0002】

【従来技術】半導体用集積回路や液晶用ディスプレイなどの作成工程として、基体の表面に薄膜を作成する工程がある。この工程では、化学反応を利用して薄膜を行う化学気相成長(本明細書において「CVD」という)法、例えば、熱CVD法や、プラズマCVD法、光

CVD法などが広く用いられている。

【0003】最近の金属材料の成膜では、常温常圧で液体である有機金属化合物を原料として使用するCVDが活発に研究されている。

【0004】この中で、半導体集積回路の配線材料として、低抵抗で高いエレクトロマイグレーション耐性を持つ銅を、CVDで成膜する研究が行われている。銅配線用のCVD原料として、β-ジケトン錯体の誘導体がよく使われ、例えば、〔トリメチルビニルシリル〕ヘキサフルオロアセチルアセトン酸塩銅(I)(本明細書において、以下、Cu(Hfalc)TMVSと表す。)を主成分とする常温常圧で液体、すなわち飽和蒸気圧の低い原料が使用されている。

【0005】上記Cu(Hfalc)TMVSを原料として用い、CVD法によって銅薄膜の形成を行う薄膜形成装置の一例の概略図を図1に示す。

【0006】基体処理室1には原料ガス導入機構2、排気機構4が接続され、基体処理室1の内部には基体支持機構5がある。原料ガス導入機構2は、原料導入配管6、原料導入バルブ7、気化器8からなり、気化器8に原料流量制御器9が接続されている。

【0007】排気機構4は、基体処理室1内を減圧状態に保つためのものであり、基体処理室1内の圧力は圧力計10で測定される。

【0008】基体支持機構5は表面に薄膜が形成される基体11を支持し、内部に温度制御機構12を備えている。温度制御機構12によって、基体11が所定の温度に保持され、基体処理室1内で生じた化学反応によって基体11表面に薄膜を形成する。

【0009】基体処理室1にはゲートバルブ13が接続されており、不図示のロードロック機構により、基体11を入れ替えることができる。

【0010】次に、図1を用いて説明した薄膜形成装置を使用し、原料としてCu(Hfalc)TMVSを用い、8インチシリコン基板の表面に金属銅の薄膜を形成する場合の従来の薄膜形成方法を示す。下記の工程で薄膜形成を行った。

【0011】1. 基体搬入工程

基体処理室1内に、目的とする薄膜を形成するための基体を搬入する工程である。基体処理室1のゲートバルブ13を開け、不図示のロードロック機構により基体(8インチシリコン基板)11を導入して基体支持機構5に載置し、その後、ゲートバルブ13を閉じる。

【0012】2. 薄膜形成工程

ヘリウムガス等を図1中、ヘリウムガス導入方向である矢印14の方向に供給し、原料であるCu(Hfalc)TMVSを液体原料の流れを示す矢印15方向に原料流量制御器9を通して気化器8に供給し、ここで気化せると共に、キャリアガス(Ar等)を矢印16の方向に供給して、原料導入バルブ7を開け、基体処理室1に導

入する。その後、あらかじめ定めている処理時間、原料ガスの導入を維持し、銅薄膜を基体（8インチシリコン基板）11表面に形成する。原料導入バルブ7を閉じたときを薄膜形成工程終了とする。

#### 【0013】3. 排気工程

成膜工程を終了させるために、基体処理室1内に残留している原料を除去すべく、基体処理室1内の圧力を下げる工程である。薄膜形成工程終了後、排気機構4を用い、基体処理室1内の圧力をあらかじめ定められている圧力に（例えば、 $3 \times 10^{-3}$  Pa）まで下げる。

#### 【0014】4. 回収工程

基体処理室1から銅薄膜が形成された基体（8インチシリコン基板）11を搬出する工程である。前記3. の排気工程終了後、基体支持機構5からゲートバルブ13を介し、表面に銅薄膜が形成されている基体（8インチシリコン基板）11を回収する。

【0015】以降、所定の枚数の基体を処理するため、前記4. の回収工程終了後、前記1. の基体搬入工程に戻って、1. ~4. の工程を繰り返す。

【0016】このような従来の薄膜形成方法において、Cu(Hfac)TMVSのように、常温常圧で液体又は固体である原料、すなわち飽和蒸気圧の低い原料を用いると、薄膜形成枚数が増えたときに、薄膜形成終了後、成膜工程が終了した基体を搬出する（前記4. の回収工程）ために、基体処理室内から原料を除去すべく、基体処理室の圧力を、あらかじめ定められている圧力（例えば、 $3 \times 10^{-3}$  Pa）まで下げるに要する時間、すなわち、前記3. の排気工程に要する時間（以下、本明細書、図面において、この時間を「排気時間」と表す。）が長くなるという問題があった。

【0017】つまり、成膜枚数が増えると、排気時間が安定した同じ時間にならなくなり、図2に示すように、排気時間が長くなるため、生産性が落ちるという課題があつた。

【0018】更に、半導体用集積回路において、主にバリア層として使用されているテトラキシジエチルアミノチタン（以下、本明細書において「TDEAT」と表す。）を原料とする窒化チタン（TiN）膜を成膜する場合、成膜終了後の排気工程が不充分で原料や反応副生成物が残留してしまうと、次に同様の処理を控えているシリコン基板に対して、再現性に悪影響を与えてしまう。そこで、TDEATを原料とするTiN膜成膜において、安定した排気工程を各シリコン基板ごとに実現することは、連続成膜を行う際の再現性を維持する上で重要な課題であった。

#### 【0019】

【発明が解決しようとする課題】この発明は、前述した従来の薄膜形成方法における問題点に鑑み、常温常圧で液体又は固体である原料を用い、熱CVD法、プラズマCVD法、光CVD法などのように、減圧状態に保持さ

れている基体処理室内で化学反応を生ぜしめて、基体処理室内に支持されている基体の表面に薄膜を形成する薄膜形成方法において、特別な機器を使用せず、制御方法を変えることのみによって、生産性の向上を図ることができ、また安定した膜質を得ることのできる薄膜形成方法を提案することを目的としている。

#### 【0020】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するために、本発明が提案する薄膜形成方法は、固体又は液体原料を気化させた原料ガスを、減圧状態に保持されている基体処理室内に導入して、この基体処理室内で化学反応させ、基体処理室内に支持されている基体の表面に薄膜を形成する薄膜形成方法であって、以下の特徴を備えているものである。

【0021】まず、固体又は液体原料としては、当該原料及び反応副生成物またはこの中の少なくとも一つの物質の飽和蒸気圧が70°Cで、0.001Pa以上かつ500Pa以下のものを用いることを特徴としている。

【0022】そして、薄膜形成工程の終了後、基体処理室の圧力を下げて薄膜形成工程で表面に薄膜が形成された基体を基体処理室から回収するまでの間に、基体処理室の圧力をあらかじめ定められている圧力にまで下げる排気工程と、引き続いて、バージガスを基体処理室に導入して基体処理室の圧力をあらかじめ定められている圧力にまで上げるバージ工程を、前記排気工程で下げられた圧力と、前記バージ工程で上げられた圧力との間に、少なくとも一桁以上の圧力差を持たせて、少なくとも一回行うことを特徴とするものである。

【0023】なお、以下、本明細書、図面において、薄膜形成工程の終了後、薄膜が形成された基体を基体処理室から回収する（前記4. の回収工程）までに行われる前記3. の排気工程の間に、所定の圧力範囲及びバージガスの所定の導入回数等の条件に基づいて、バージガスを間欠的に導入する工程（バージ工程）を繰り返す一連の工程を「サイクルバージ」と呼ぶ。

【0024】前述した本発明の薄膜形成方法において、固体又は液体原料として、当該原料及び反応副生成物またはこの中の少なくとも一つの物質の飽和蒸気圧が70°Cで、0.001Pa以上かつ500Pa以下のものを用いるのは、以下の理由によるものである。

【0025】固体又は液体原料を気化させた原料ガスを、減圧状態に保持されている基体処理室内に導入して、この基体処理室内で化学反応させ、基体処理室内に支持されている基体の表面に薄膜を形成する薄膜形成方法に使用される従来公知の薄膜形成装置においては、基体処理室全体の温度を保つ場合、恒温手段として、通常、簡単便利な水が使用されている。したがって、その温度は、70°Cが上限になる。これ以上の温度にするためには、水に代わる特殊な熱交換材を使用するなどの工夫が必要になる。

【0026】そこで、70°C、すなわち、水に代わる特殊な熱交換材を使用するなどの工夫の必要がない基体処理室の壁の温度の上限において、実験を行ったところ、原料及び反応副生成物の飽和蒸気圧が500Paより高い場合、例えば、常温常圧で気体の物質では、サイクルバージの効果が発揮されなかった。そこで、原料及び反応副生成物またはこの中の少なくとも一つの物質の飽和蒸気圧が70°Cで、500Pa以下である場合に、サイクルバージを少なくとも一回行うことにより、排気時間を短くできると考えられた。

【0027】一方、70°Cで飽和蒸気圧が0.0001Paより低い物質、例えば、蒸気圧の低い反応副生成物が、目的とする基体の表面以外の部分に成膜された場合、サイクルバージの効果はなかった。

【0028】そこで、本発明の薄膜形成方法によって、サイクルバージによる排気時間の短縮という効果を得るために、固体又は液体原料として、当該原料及び反応副生成物またはこの中の少なくとも一つの物質の飽和蒸気圧が70°Cで、0.001Pa以上かつ500Pa以下のものを用いる必要があると考えられた。

【0029】サイクルバージの際の排気工程で下げられた圧力、バージ工程で上げられた圧力、サイクルバージを繰り返す回数は、前述した従来の薄膜形成方法の工程において、薄膜形成工程の終了後、薄膜が形成された基体を基体処理室から回収する（前記4.の回収工程）までに行われる前記3.の排気工程の間に、サイクルバージを少なくとも一回以上行うことにより、排気時間がサイクルバージを行わない場合に比べて短くなることを基準にして定めることができる。

【0030】ここで、サイクルバージの際の排気工程で圧力を下げる理由は、基体処理室内から原料及び／又は反応副生成物を除去して実質的な成膜工程を終了させるためであるので、少なくとも5Paまでは排気する必要がある。この圧力は、できるだけ低い方がよいが、圧力を低くするのには時間がかかるので、低くても $1 \times 10^{-4}$ Paに止めておくことが望ましい。

【0031】一方、サイクルバージの際のバージ圧力は、排気工程で下げられた圧力と、バージ工程で上げられた圧力との間の圧力差ができるだけ大きくなる方が排気時間を短縮する効果が大きいので、少なくとも、2Paまで圧力を高める必要がある。この圧力は、できるだけ高い方がよいが、圧力を高くするには時間がかかるので、高くても、 $2 \times 10^3$ Paとするのが望ましい。

【0032】そこで、サイクルバージの際の排気工程では、基体処理室の圧力を $5 \sim 1 \times 10^{-4}$ Paまで下げ、バージ工程では、基体処理室の圧力を $2 \sim 2 \times 10^3$ Paまで上げるようにすることが望ましい。

【0033】更に、サイクルバージの際の、排気工程で下げられた圧力と、バージ工程で上げられた圧力との間の圧力差は、前述したように、できるだけ大きい方がサ

イクルバージによる排気時間の短縮という効果を得る上で有効である。しかし、この圧力差をあまりに大きくしようとすると、かえって、排気工程とバージ工程とに多くの時間を要することとなって、全体としての排気時間の短縮を図ることができない。

【0034】そこで、サイクルバージによる排気時間の短縮という効果を発揮させるために、サイクルバージの際の、排気工程で下げられた圧力と、バージ工程で上げられた圧力との間の圧力差は、少なくとも一桁以上とすることが望ましい。

【0035】次に、前記の本発明の薄膜形成方法において、排気時間の短縮という効果を発揮させる上で、サイクルバージは複数回繰り返すことが望ましいが、以下に述べるように、好ましい生産性の観点から、その繰り返される回数は、20回を越えないことが望ましい。

【0036】例えば、半導体用集積回路におけるシード用Cu膜の銅薄膜形成の場合、基体1枚あたりの処理時間（前述した従来の薄膜形成方法の処理工程における、1.の基体搬入工程から、4.回収工程の完了までにおいて、20秒を要するサイクルバージを1回行った場合の処理時間）が、約160秒であるとすると、この時、スループットは、20枚／時間以上となる。

【0037】ここで、サイクルバージを21回繰り返すとすると、基体1枚あたりの処理時間は、 $160 + 20$ 秒×20回=560秒となり、スループットは、約6枚／時間以下となってしまう。

【0038】したがって、サイクルバージを繰り返す回数を多くし過ぎると、スループットが低下し、産業上、最も重要な生産性が低下してしまうので、サイクルバージを繰り返す回数は、20回を上限とすることが望ましい。

【0039】なお、本発明の薄膜形成方法において、原料及び反応副生成物またはこの中の少なくとも一つの物質の飽和蒸気圧が70°Cで、0.001Pa以上かつ500Pa以下のものとして用いられる原料としては、例えば、銅のβ-ジケトン錯体や、TDEATを挙げることができる。基体の表面に形成される薄膜は、前者の場合は金属銅で、後者の場合はTiN膜になる。

【0040】以下、添付図面を参照して本発明の好ましい実施例を説明する。

#### 【0041】

【実施例1】本発明の薄膜形成方法に使用される薄膜形成装置は、例えば、本発明の薄膜形成方法が、原料としてCu(Hfac)TMVSを用い、8インチシリコン基板の表面への金属銅の薄膜の形成に用いられる場合には、従来例において図1を用いて説明した薄膜形成装置を使用することができる。

【0042】なお、この際、基体処理室1にはサイクルバージの際のバージ工程用に、バージガス導入機構3が接続されているものを使用することになる。バージガス

導入機構3は、基体処理室1内にバージ用のガス（例えば、Arガス）を導入するものである。

【0043】その他の、薄膜形成装置の構成、作用は、従来例において説明した通りであるので、その説明は省略する。

【0044】この薄膜形成装置を使用して下記の手順で薄膜形成を行った。

#### 【0045】1. 基体搬入工程

基体処理室1内に、目的とする薄膜を形成するための基体を搬入するための工程である。基体処理室1のゲートバルブ13を開け、不図示のロードロック機構により基体（8インチシリコン基板）11を搬入して基体支持機構5に載置し、その後、ゲートバルブ13を閉じる。

#### 【0046】2. 薄膜形成工程

ヘリウムガス等を図1中、ヘリウムガス導入方向である矢印14の方向に供給し、原料20としてCu(Hfalc)TMVSを液体原料の流れを示す矢印15方向に原料流量制御器9を通して気化器8に供給し、ここで気化させると共に、キャリアガス（例えば、Arガス）を矢印16の方向に供給して、原料導入バルブ7を開け、基体処理室1に導入する。その後、規定の処理時間、原料ガス導入を維持し、銅薄膜を基体（8インチシリコン基板）11上に形成する。原料導入バルブ7を閉じたときを薄膜形成工程終了とする。

#### 【0047】3. サイクルバージ（排気工程→バージ工程→排気工程の1サイクルの場合）

薄膜形成工程終了後の排気工程として、排気機構4を用い、基体処理室1内の圧力をあらかじめ定めている圧力（例えば、1Pa）になるまで排気する。排気工程を一旦終了させ、続いてバージ工程として、バージ機構3を用い、基体処理室1内の圧力をあらかじめ定めている圧力（例えば、 $1 \times 10^2$ Pa）まで上げる。サイクルバージはこの場合、一回（1サイクル）行っているが、必要ならば、複数回繰り返して行う。続いて、回収工程前の排気工程として、再度、基体処理室1内の圧力を所定の圧力（ $3 \times 10^{-3}$ Pa）になるまで排気する。

#### 【0048】4. 回収工程

基体処理室1から銅薄膜が形成された基体（8インチシリコン基板）11を搬出する工程である。前記3. の工程終了後、基体支持機構5からゲートバルブ13を介して薄膜が形成されている基体（8インチシリコン基板）11を回収する。

【0049】以上の薄膜形成工程において、サイクルバージの際の排気工程では、あらかじめ定めている圧力（例えば、 $3 \times 10^{-3}$ Pa）まで基体処理室1内の圧力を下げる必要があるが、排気機構4の性能から基体処理室1内の圧力と排気時間の依存性が明らかなときは、圧力の代わりに時間で規定してもよい。

【0050】前述した工程からなる本発明の薄膜形成方法のように、サイクルバージを挿入すると、排気時間が

短くなる結果を得た。

【0051】なお、サイクルバージの際のバージ工程では、あらかじめ定めている圧力（例えば、 $2 \sim 2 \times 10^{-3}$ Pa）まで基体処理室1内の圧力を上げる必要があるが、排気機構4の性能及び、バージガス導入機構3の性能から、基体処理室1内の圧力と時間の依存性が明らかなときは、圧力の代わりに、排気時間で規定してもよい。この場合も、本質的な判断は圧力であって、圧力と時間が関連付けられている場合、時間で管理することができるとの意味である。

#### 【0052】

【実施例2】原料としてCu(Hfalc)TMVSを用い、バリア膜10nmTiNの上に、50nmの銅薄膜を形成するシードプロセスの場合の銅薄膜形成を行った。

#### 【0053】シードの条件

（成膜工程の条件）

薄膜形成時間：28秒

圧力： 500Pa

原料流量： 5g/min

基体温度： 190°C

基体： 8インチシリコン基板

（サイクルバージの条件）

サイクルバージ中のバージガス（Arガス）の流量：650ml/min

サイクルバージの回数：1回

サイクルバージのバージ工程の圧力：100Pa

形成された銅薄膜の膜厚：50nm

【0054】前記の条件で25枚の連続成膜を行った際の排気時間と、同一の薄膜形成装置を用い、サイクルバージを行わない以外は同一の条件の下で従来の銅薄膜形成方法によって膜厚50nmの銅薄膜を25枚連続成膜した場合の排気時間の比較を行ったところ、図2の結果を得た。

【0055】なお、本結果での排気時間とは、成膜終了後、基体処理室内の圧力が $3 \times 10^{-3}$ Paになるまでの時間である。

【0056】図2の結果に示されているように、従来の方法では薄膜の成膜終了後の排気時間が安定せず、増大する傾向が示されていた。しかし、本発明の薄膜形成方法によれば、通常では、スループットの低下が懸念されるサイクルバージという追加的な工程に時間をかけても、成膜枚数が増えたときに、排気時間が安定し、生産性や再現性を維持できることが確認された。

#### 【0057】

【実施例3】次に本発明の他の実施例を示す。

#### 【0058】埋め込み条件

（成膜工程の条件）

薄膜形成時間：300秒

圧力： 1000Pa

原料流量： 1.0 g/min

基体温度： 240°C

基体： 8インチシリコン基板

(バージ工程の条件)

サイクルバージ中のバージガス (Arガス) の流量： 6.50 ml/min

サイクルバージの回数： 5回

サイクルバージのバージ工程の圧力： 100 Pa

形成された銅薄膜の膜厚： 300 nm

【0059】前記の条件で連続成膜を行った際の排気時間と、同一の薄膜形成装置を用い、サイクルバージを行わない以外は同一の条件の下で従来の銅薄膜形成方法によって銅薄膜を連続成膜した場合の排気時間の比較を行ったところ、図3の結果を得た。

【0060】なお、ここでも、排気時間とは成膜終了後、基体処理室内の圧力が  $3 \times 10^{-3}$  Pa になるまでの時間である。

【0061】この実施例3の埋め込み条件では、1枚目の成膜であっても、サイクルバージの効果があり、排気時間が短くなることが確認できた。すなわち、本発明の方法により、生産性が向上することが確認できた。

【0062】

【比較試験例】CVD法を用い、有機金属化合物であるテトラキシジチルアミノチタン (TDEAT) を原料として、TiN薄膜を成膜した後の成膜室に残留する原料と、サイクルバージの関係を調査した。

【0063】比較調査に用いる基板として、通常の単結晶シリコンウェハ上に熱酸化によって酸化シリコンの絶縁膜を付けたシリコン基板を採用した。このようなシリコン基板を用いることによって、シリコン基板上に付着した膜の導電性と膜の有無を確認できるようにしている。

【0064】調査は、以下の手順で、サイクルバージの有無により、シート抵抗値がどのように変化するか比較した。

【0065】(1) 本願発明の方法を用いた場合

通常の成膜後に原料の導入を遮断し、サイクルバージを3回行って成膜室内を排気し、TiN薄膜のついた基体 (8インチシリコン基板) を回収する。この操作を4回繰り返し、4枚の連続成膜を行う。その後、成膜室内に原料を導入することなく、未処理の前述したシリコン基板を所定時間載置した (以下、成膜室内に原料を導入することなく、未処理のシリコン基板を所定時間載置するこの工程を「空デポジション」という)。その後、シリコン基板を回収し、シート抵抗を測定したところ、シート抵抗値は測定不能 ( $\infty$ ) だった。

【0066】(2) 比較例

通常の成膜後に原料の導入を遮断し、サイクルバージを行わず、成膜室内を排気し、TiN薄膜のついた基体 (8インチシリコン基板) を回収する。この操作を4回

繰り返し、4枚の連続成膜を行う。その後、前記と同様の条件で空デポジションを行った。その後、シリコン基板を回収し、シート抵抗を測定したところ、シート抵抗値は測定できた。

【0067】この比較試験例における成膜条件、サイクルバージ及び、空デポジションの条件は以下の通りである。

【0068】(成膜条件)

原料： TDEAT

原料ガス流量： 0.04 g/min

キャリアガス (N<sub>2</sub>) 流量： 0.25 l/min

基板温度： 350°C

成膜室圧力： 10 Pa

(サイクルバージ条件)

サイクルバージ中のバージガス (N<sub>2</sub>ガス) の流量：

2.5 l/min

サイクルバージの回数： 3回

バージガス導入時間： 5秒

(空デポジション条件)

キャリアガス (N<sub>2</sub>) 流量： 0.25 l/min

基板温度： 350°C

載置時間： 20分

【0069】シート抵抗値は膜厚に反比例するので、シート抵抗値が無限大 ( $\infty$ ) とは、膜が形成されていないことを意味する。一方、シート抵抗を測定できるとは、膜が形成されていることを意味する。

【0070】前記の比較例において、成膜室内に原料を導入していないにもかかわらず、空デポジション後にシート抵抗を測定できたということは、成膜室内に原料が残っていたことを意味する。

【0071】一方、本願発明の方法を用いた場合において、空デポジション後、シート抵抗値が無限大 ( $\infty$ ) であったということは、サイクルバージを行うと、成膜室内に原料が残留していなくなることを意味する。

【0072】すなわち、以上の条件により、空デポジション後に未処理の前述したシリコン基板のシート抵抗値を測定したところ、シート抵抗値は測定不可となり、無限大の値を示した。つまり、サイクルバージを3回施したことで、成膜室内の残留原料は確認が不可能な程度にまで低減されたのである。

【0073】以上、本発明の好ましい実施例を添付図面を参照して説明したが、本発明はかかる実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲の記載から把握される技術的範囲において様々な形態に変更可能である。

【0074】例えば、前述した本発明の実施例では、基体処理室をサイクルバージするのみであるが、気化器内をサイクルバージすることも有効であった。

【0075】

【発明の効果】本発明に係る薄膜形成方法によれば、特別な機構を追加することなく、制御の手順を変えること

だけで、CVD法によるTiNやCu等の薄膜形成において、安定性及び再現性を改善できるので産業上有益である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の薄膜形成方法が実施される薄膜形成装置の構成例を表す図。

【図2】 シードプロセスで連続成膜を行った場合の、本発明の方法を用いた場合の排気時間と、従来の方法を用いた場合の排気時間の比較を表す図。

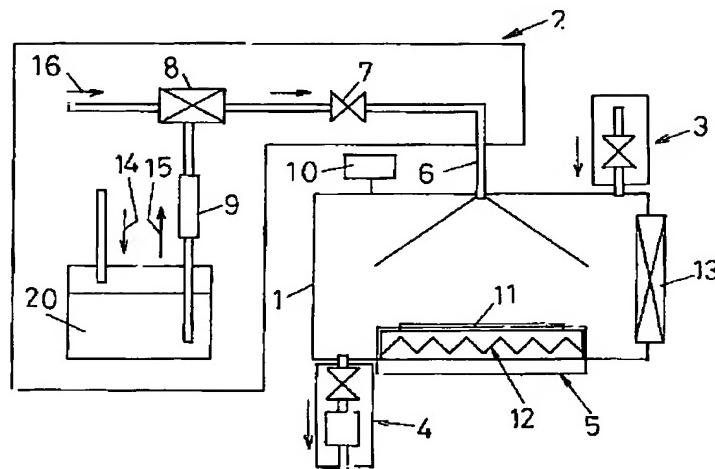
【図3】 埋め込みプロセスで連続成膜を行った場合の、本発明の方法を用いた場合の排気時間と、従来の方

法を用いた場合の排気時間の比較を表す図。

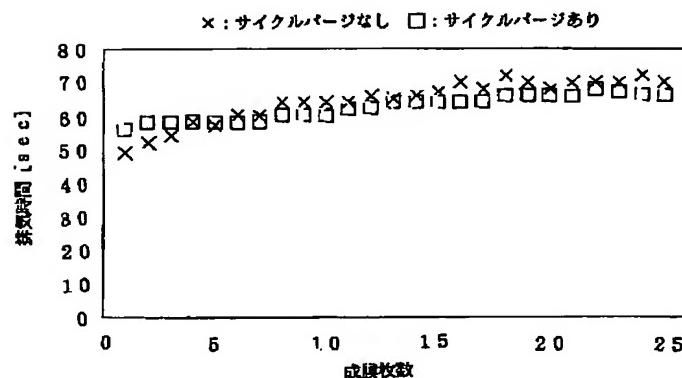
【符号の説明】

- |    |           |
|----|-----------|
| 1  | 基体処理室     |
| 2  | 原料ガス導入機構  |
| 3  | バージガス導入機構 |
| 4  | 排気機構      |
| 5  | 基体支持機構    |
| 6  | 原料導入配管    |
| 7  | 原料導入バルブ   |
| 8  | 気化器       |
| 9  | 原料流量制御器   |
| 10 | 圧力計       |
| 11 | 基体        |
| 12 | 温度制御機構    |
| 13 | ゲートバルブ    |

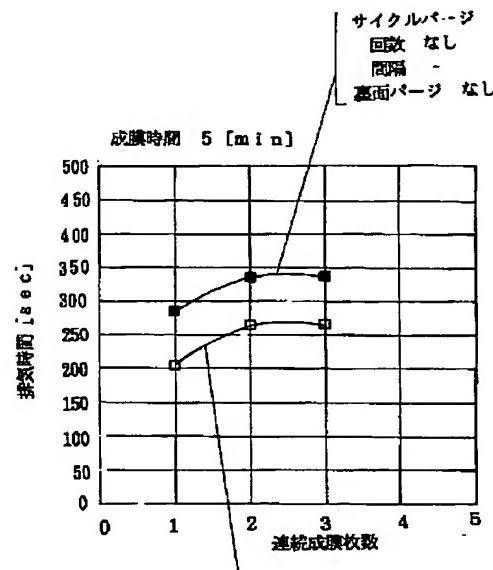
【図1】



【図2】



【図3】



サイクルバージ  
回数 5回  
間隔 15 [sec]  
裏面バージ なし

!(8) 003-138378 (P2003-138378A)

フロントページの続き

(72)発明者 佐々木 俊秋  
東京都府中市四谷5丁目8番1号 アネル  
バ株式会社内

F ターム(参考) 4K030 AA11 BA01 BA18 BA38 CA04  
CA12 DA06 JA09